



PCT/EP200 4 / 0 0 9 5 0 0

25. 08. 2004

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 08 OCT 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

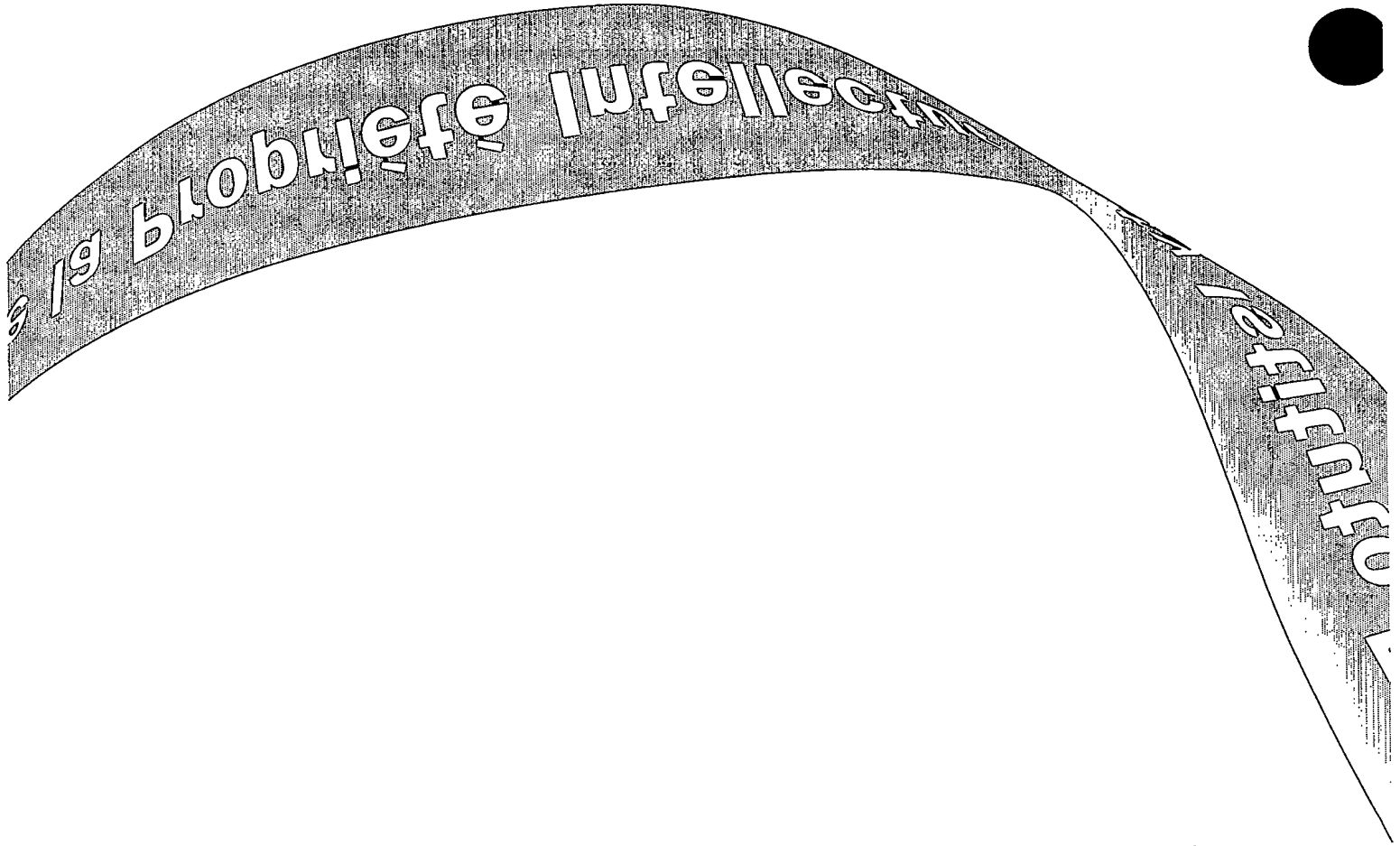
Bern, 26. MAI 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01454/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Pestizid aktive Phenolderivate.

Patentbewerber:

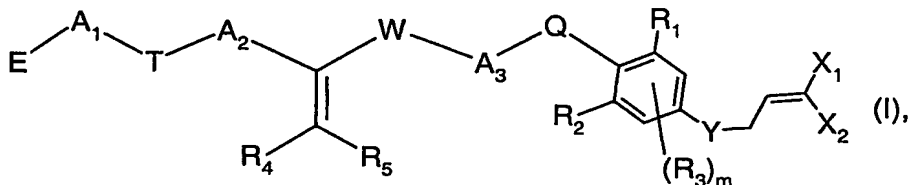
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 26.08.2003

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07C

Pestizid aktive Phenolderivate

Die vorliegende Erfindung betrifft (1) eine Verbindung der Formel



worin

X₁ und X₂ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

A₁ und A₂ unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C₁-C₆Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit Halogen oder C₃-C₈Cycloalkyl substituiert ist;

A₃ eine C₁-C₆Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit Halogen oder C₃-C₈Cycloalkyl substituiert ist;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₂-C₆Haloalkinyloxy, -(S=O)C₁-C₆Alkyl, -S(=O)₂-C₁-C₆Alkyl oder C₁-C₆Alkoxy-carbonyl;

R₃ H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, -(S=O)-C₁-C₆Alkyl, -S(=O)₂-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxy-carbonyl oder C₂-C₆Haloalkinyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R₃ unabhängig voneinander sind;

R₄ und R₅ unabhängig voneinander H, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₃Alkylcarbonyl, C₁-C₃Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxy-carbonyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆alkyl oder C₃-C₈Cycloalkylcarbonyl;

m 1 oder 2;

Y O, NR₆, S, SO oder SO₂;

Q O, NR₇, S, SO oder SO₂;

W eine Bindung, O, NR₇, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(R₈)=N-O-,
-C(=O)-NR₉- oder -NR₉-C(=O)-;

T eine Bindung, O, NR₇, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₉- oder
-NR₉-C(=O)- oder -C(R₈)=N-O-;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl,
C₁-C₃Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-carbonyl, C₃-C₈Cycloalkyl,
C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆alkyl, C₃-C₈Cycloalkylcarbonyl;

R₈ H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl oder C₃-C₈Cycloalkyl;

R₉ H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₃Haloalkylcarbonyl,
C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxy-carbonyl oder C₃-C₈Cycloalkyl; und

E unsubstituiertes oder ein- bis fünffach substituiertes Aryl oder unsubstituiertes
oder – je nach Substitutionsmöglichkeiten am Ring – ein- bis vierfach substituiertes Hetero-
cyclyl ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder
Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die
Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren, zur Bekämpfung von
Schädlingen, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen,
E/Z-Isomeren und Tautomeren ausgewählt ist, und ein Verfahren zur Herstellung und die
Verwendung dieser Mittel, Zwischenprodukte, und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Iso-
meren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, in freier Form oder in Salzform, zur
Herstellung dieser Verbindungen, gegebenenfalls Tautomere, in freier Form oder in Salz-
form, dieser Zwischenprodukte und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung
dieser Zwischenprodukte und ihrer Tautomeren.

In der Literatur werden gewisse Dihaloallylderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbe-
kämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten
Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu
befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämp-
fenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ord-
nung Acarina, zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die
Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen der Formel (I) gelöst.

Die Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls ihre Tautomeren können Salze,
z.B. Säureadditionssalze, bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen

Säuren, wie Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z.B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Oxal-, Malon-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z.B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoessäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkan- oder Arylsulfonsäuren, z.B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt ist die einerseits die freie Form. Unter den Salzen der Verbindungen der Formel (I) sind die agrochemisch vorteilhaften Salze bevorzugt. Vorstehend und nachfolgend sind unter den freien Verbindungen der Formel (I) bzw. ihren Salzen gegebenenfalls auch die entsprechenden Salze bzw. unter den Salzen auch die freien Verbindungen der Formel (I) zu verstehen. Entsprechendes gilt für Tautomere von Verbindungen der Formel (I) und deren Salze.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen, als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogenycloalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl und Halogenalkoxy, ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 20, vorzugsweise 1 bis und mit 18, vor allem 1 bis und mit 10, besonders 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt ist Methyl.

Alkylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied; insbesondere handelt es sich um -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

-CH(CH₃)-, -CH₂(CH₃)CH₂-CH₂-, -CH(C₂H₅)-, -C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)CH₂-, -CH(CH₃)CH(CH₃)-,
oder -CH₂C(CH₃)₂-CH₂-.

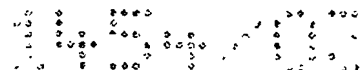
Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyloxy ist - jeweils unter ge-bührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der entsprech-enden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome - entweder geradkettig, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, oder verzweigt, z.B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Alkenyl und Alkynyl - als Gruppen per se sowie als Strukturelemente von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkenyl, Halogenalkynyl, Alkenyloxy, Halogen-alkenyloxy, Alkynyloxy oder Halogenalkynyloxy - sind geradkettig oder verzweigt und ent-halten jeweils zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff--Bindung(en). Beispielhaft genannt seien Vinyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-2-in-1-yl und But-3-in-1-yl.

Cycloalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Alkyl - ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Bevorzugt sind, Cyclopentyl und Cyclohexyl, besonders Cyclopropyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein kön-nen. Beispiele für Halogenalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy - sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF₂, CF₃ oder CH₂Cl; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH₂CF₃, CF₂CF₃, CF₂CCl₃, CF₂CHCl₂, CF₂CHF₂, CF₂CFCl₂, CH₂CH₂Cl, CF₂CHBr₂, CF₂CHClF, CF₂CHBrF oder CCIFCHClF; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie CH₂CHBrCH₂Br, CF₂CHFCF₃, CH₂CF₂CF₃, CF₂CF₂CF₃, CH(CF₃)₂ oder CH₂CH₂CH₂Cl; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Bu-tyl oder eines seiner Isomeren, wie CF(CF₃)CHFCF₃, CF₂(CF₂)₂CF₃ oder CH₂(CF₂)₂CF₃.

Aryl bedeutet vor allem Phenyl oder Naphthyl, bevorzugt ist Phenyl.



- 5 -

Unter Heterocycl, versteht man einen fünf- bis siebengliedrigen monocyclischen Ring, welcher ein bis vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, enthält, oder ein bicyclisches Ringsystem, das sowohl nur in einem - wie beispielsweise in Chinoliny, Chinoxaliny, Indoliny, Benzothiopheny oder Benzofurany - als auch in beiden Ringen - wie beispielsweise in Pteridiny oder Puriny - unabhängig voneinander eines oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, enthalten kann. Bevorzugt sind Pyridyl, Pyrimidyl, Triazinyl, Tetrazolyl, Thienyl, Furanyl, Tetrahydrofuranyl, Pyranyl, Tetrahydropyranyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Oxazoliny, Isoxazoliny, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Benzothiényl, Chinoliny, Chinoxaliny, Benzofuranyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Indolyl, Cumariny oder Indazolyl, welche bevorzugt über ein C-Atom gebunden sind;

besonders bevorzugt sind Pyridyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 1,3,4-Thiadiazolyl, 1,2,4-Thiadiazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, 1,2,4-Oxadiazolyl, oder Tetrazolyl.

Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind

(2) Verbindungen gemäss (1) der Formel (I) worin A_3 eine geradkettige Alkylbrücke, besonders Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen; ganz besonders Methylen, ist;

(3) Verbindungen gemäss (1) oder (2) der Formel (I) worin Q Sauerstoff ist;

(4) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin Y Sauerstoff ist;

(5) Verbindungen gemäss (1) bis (4) der Formel (I) worin R_1 und unabhängig voneinander R_2 CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, Fluor, Chlor oder Brom; besonders Chlor, sind;

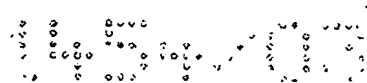
(6) Verbindungen gemäss (1) bis (5) der Formel (I) worin R_3 Wasserstoff ist;

(7) Verbindungen gemäss (1) bis (6) der Formel (I) worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom, besonders Chlor sind;

(8) Verbindungen gemäss (1) bis (7) der Formel (I) worin R_4 und R_5 H, Methyl, Fluor oder Chlor sind;

(9) Verbindungen gemäss (1) bis (8) der Formel (I) worin W eine Bindung ist;

(10) Verbindungen gemäss (1) bis (9) der Formel (I) worin W $-C(=O)-O-$, $-C(R_8)=N-O-$ oder $-C(=O)-NR_9-$ bedeutet, wobei die Carbonyl- bzw. Iminogruppe mit der zentralen Olefinbindung der Verbindung der Formel (I), die Sauerstoffatome bzw. die Gruppe $-NR_9-$



der Brückenglieder W mit A₃ verbunden sind;

(11) Verbindungen gemäss (1) bis (10) der Formel (I) worin die Gruppe A₁-T-A₂ eine Bindung ist;

(12) Verbindungen gemäss (1) bis (11) der Formel (I) worin die Gruppe A₁-T-A₂ -O-C₁-C₆Alkyl, besonders -O-CH₂- ist;

(13) Verbindungen gemäss (1) bis (12) der Formel (I) worin E Phenyl ist;

(14) Verbindungen gemäss (1) bis (12) der Formel (I) worin E Pyridyl, Pyrimidyl, Tetrazolyl, Thienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Oxazoliny, Isoxazoliny, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Thiadiazolyl und Oxadiazolyl;

(15) Verbindungen gemäss (1) bis (14) der Formel (I) worin die Substituenten von E unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogen, OH, SH, =O, =S, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkinyloxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Haloalkoxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Haloalkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Haloalkinyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₂-C₆Haloalkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Cyanoalkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, -(S=O)-C₁-C₆Alkyl, -S(=O)₂-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl-N(R₁₀)₂, worin die beiden R₁₀ unabhängig voneinander sind; -C(R₁₁)=NOR₁₂, -C(=NOR₁₂)-C(R₁₁)=NOR₁₂, C₁-C₆Alkyl-C(R₁₁)=NOR₁₂, -(CH₂)_n-U₁-C(=O)-U₂R₁₃, -N(R₁₄)R₁₅, -C(R₁₈)=C(R₁₉)R₂₀, Aryl und Heterocyclyl; wobei die Aryl- und Heterocyclylreste gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, OH, SH, =O, =S, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkinyloxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Haloalkoxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Haloalkenyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Haloalkinyloxy-C₁-C₆alkyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₂-C₆Alkinyl, C₂-C₆Haloalkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Cyanoalkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₂-C₆Alkenyloxy, C₂-C₆Haloalkenyloxy, C₃-C₆Alkinyloxy, C₃-C₆Haloalkinyloxy, -(S=O)-C₁-C₆Alkyl, -S(=O)₂-C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkyl-N(R₁₀)₂, worin die beiden R₁₀ unabhängig voneinander sind; -C(R₁₁)=NOR₁₂, -C(=NOR₁₂)-C(R₁₁)=NOR₁₂, C₁-C₆Alkyl-C(R₁₁)=NOR₁₂, -(CH₂)_n-U₁-C(=O)-U₂R₁₃, -N(R₁₄)R₁₅ und -C(R₁₈)=C(R₁₉)R₂₀ substituiert sind;

U₁ und U₂ unabhängig voneinander eine Bindung, O oder NR₇;

n 0, 1, 2, 3 oder 4;

R_{10} H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_1 - C_6 Haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl oder C_3 - C_8 Cycloalkylcarbonyl;

R_{11} und R_{13} unabhängig voneinander H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Cyanoalkyl, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl, C_3 - C_6 Haloalkynyl, Aryl, Benzyl, Heterocyclyl; oder Aryl, Benzyl oder Heterocyclyl, welche ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, OH, SH, =O, =S, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkenyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkinyloxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 Haloalkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Haloalkynyl- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl, C_2 - C_6 Haloalkynyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Cyanoalkoxy, C_1 - C_6 Haloalkoxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy, C_3 - C_6 Alkinyloxy, C_3 - C_6 Haloalkinyloxy, $-(S=O)-C_1$ - C_6 Alkyl, $-S(=O)_2-C_1$ - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Alkyl- $N(R_{10})_2$, worin die beiden R_{10} unabhängig voneinander sind; substituiert sind;

R_{12} H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl oder C_2 - C_6 Haloalkynyl;

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander H, C_1 - C_6 Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl- C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Haloalkoxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy, C_3 - C_6 Alkinyloxy, $-C(=O)R_{16}$, $-C(=S)R_{16}$, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl, Phenylcarbonyl oder Benzyl, welche im aromatischen Ring unabhängig voneinander ein- bis fünf- bis mit Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, C_1 - C_6 Alkyl, Halogen- C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Alkoxy, Halogen- C_1 - C_6 Alkoxy, Hydroxy, Cyano und Nitro substituiert sind; oder

R_{14} und R_{15} gemeinsam eine vier- bis achtegliedrige, geradkettige oder verzweigte, Alkylenbrücke, worin gegebenenfalls eine CH_2 -Gruppe durch O, S oder NR_{17} ersetzt ist, bilden, und die Alkylenbrücke gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis viermal mit C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl- C_1 - C_6 Alkyl oder C_1 - C_3 -Haloalkyl substituiert ist;

R_{16} C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Haloalkoxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy, C_3 - C_6 Alkinyloxy, C_3 - C_6 Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl; oder Phenyl oder Benzyl, welche gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Haloalkoxy, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_3 Haloalkoxy- C_1 - C_6 alkyl und C_2 - C_6 Haloalkenyloxy substituiert ist;

R_{17} H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_3 Haloalkyl, C_1 - C_3 Haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 Alkoxyalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl oder C_3 - C_8 Cycloalkyl;

R_{18} H, C_1 - C_6 Alkyl, Halogen- C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 Alkyl, C_3 - C_6 Cycloalkyl oder Phenoxy- C_1 - C_6 Alkyl; oder gemeinsam mit R_{19} eine Bindung ist;

R_{19} CN, NO_2 , $-C(=NOR_{22})-R_{21}$, $-(C=O)-R_{23}$, $R_{24}-O-C_1-C_6$ Alkyl, $-CH(O-R_{26})_2$, oder gemeinsam mit R_{18} eine Bindung ist;

R_{20} H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_3 - C_6 Cycloalkyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_3 Halo-alkoxy, C_1 - C_6 Alkylamino, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl oder C_2 - C_6 Haloalkynyl; oder

oder R_{19} und R_{20} zusammen mit dem C-Atom, and das sie gebunden sind, einen fünf- bis siebengliedrigen Ring bedeuten, welcher gegebenenfalls ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus O, N und S enthält, und welcher gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, OH, =O, SH, =S, =N-OH, =N-O- C_1 - C_6 Alkyl, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl, C_1 - C_6 Alkoxy und C_1 - C_6 Haloalkoxy substituiert ist;

R_{21} H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_2 - C_6 Alkynyl oder C_2 - C_6 Haloalkynyl;

R_{22} H, C_1 - C_6 Alkyl, C_3 - C_6 Cycloalkyl- C_1 - C_6 Alkyl, C_2 - C_6 Alkenyl oder C_3 - C_6 Alkynyl;

R_{23} H, OH, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_{12} Haloalkyl, C_1 - C_6 Haloalkoxy, $-N(R_{25})_2$, C_3 - C_6 Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Benzyloxy, Heterocyclyl oder Heterocyclyloxy; und

R_{24} H, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_3 - C_6 Alkynyl, C_3 - C_6 Cycloalkyl, C_3 - C_6 Cycloalkyl- C_1 - C_6 Alkyl oder C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 Alkyl;

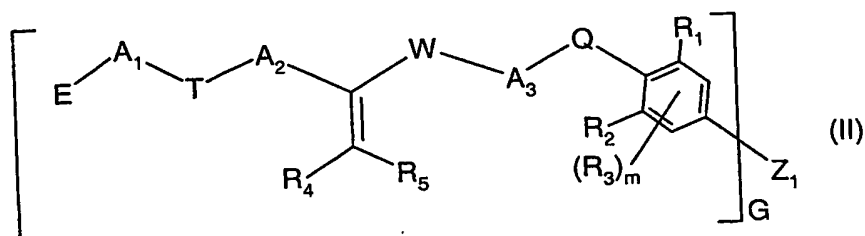
die beiden R_{25} unabhängig voneinander H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Benzyl bedeuten; und

die beiden R_{26} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl oder Benzyl oder gemeinsam eine C_2 - C_6 Alkylenbrücke sind.

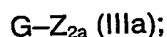
Besonders bevorzugt sind die in den Tabellen aufgeführten Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), oder einem Salz davon, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) Eine Verbindung der Formel

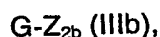


worin E, W, Q, T, A₁, A₂, A₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Z₁ -C(=O)R₂₇ und R₂₇ H oder C₁-C₆Alkyl ist, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, vor allem einer Persäure, in eine Verbindung der Formel

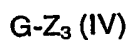


worin Z_{2a} O-C(=O)- C₁-C₆Alkyl ist, und G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, überführt; entweder

(b) eine Verbindung der vorstehenden Formel (IIIa) oder der Formel

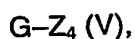


worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z_{2b} einen Rest der Formel -Y-C(=O)R₂₈ ist, Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und R₂₈ gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, oder gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkyl-carbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₁-C₆Alkoxy-carbonyl oder C₂-C₆Haloalkenyloxy substituiertes Phenyl ist, durch hydrolytische Spaltung in eine Verbindung der Formel



überführt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z₃ YH ist, und Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben; oder

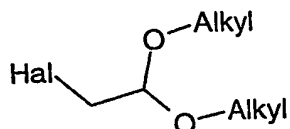
(c) eine Verbindung der Formel



worin Z₄ Y-CH₂-Phenyl ist, worin der Phenylrest gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Alkyl-carbonyl, C₂-C₆Alkenyl, C₂-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkinyl, C₁-C₆Alkoxy, C₁-C₆Haloalkoxy, C₁-C₆Alkoxy-carbonyl oder C₂-C₆Haloalkenyloxy substituiert ist, G die Bedeutung des

Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Y die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, durch Abspaltung der Benzylgruppe in eine Verbindung der Formel (IV), wie vorstehend definiert, überführt;

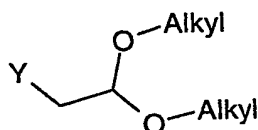
(d) die so erhaltene Verbindung der Formel (IV) in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin Hal ein Halogen, bevorzugt Brom oder Chlor, und Alkyl C₁-C₆Alkyl bedeutet, oder die beiden Alkylreste gemeinsam eine C₃-C₈-Alkylenbrücke bilden, zu einer Verbindung der Formel

G-Z₅ (VI)

umsetzt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Z₅



bedeutet, worin Alkyl und Y die vorstehend genannten Bedeutungen haben;

(e) die so erhaltene Verbindung der Formel (VI) durch Entschützen der Acetalfunktion in Gegenwart einer Säure in eine Verbindung der Formel

G-Z₆ (VII)

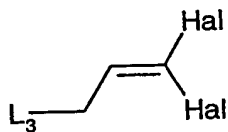
überführt, worin Z₆ eine Gruppe -Y-CH₂-C(=O)H ist, G die gleiche Bedeutung hat wie vorstehend für die Verbindung der Formel (II) definiert, und Y die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, entweder

(f₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel C(X)₄, worin X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart eines Phosphins, umsetzt; oder

(f₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit CCl₃-COOH oder mit Chloroform in Gegenwart einer starken Base, dann mit Essigsäureanhydrid und anschliessend mit Zinkpulver in Essigsäure umsetzt; oder

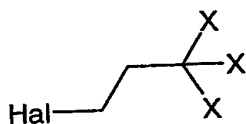
(f₃) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ Fluor und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit einer Verbindung der Formel CF₂X₂, der Formel CFX₃, der Formel CF₂XC(=O)ONa, oder der Formel CFX₂C(=O)ONa, in Gegenwart eines Phosphins umsetzt; oder

(g₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel

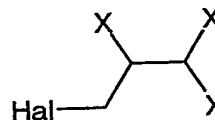


worin L₃ eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, und Hal Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt; oder

(g₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel



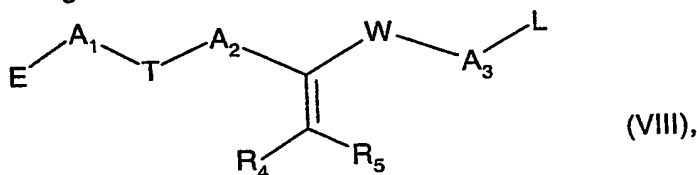
oder der Formel



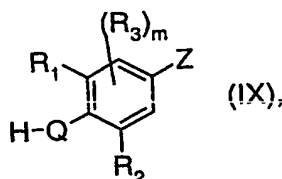
worin Hal ein Halogen, und X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

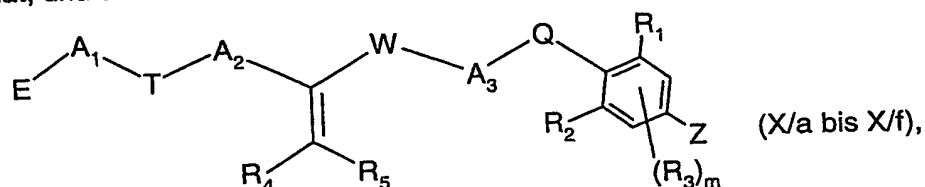
(h) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wie unter (1) definiert, und worin Q O, NR₇ oder S ist, und R₇ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin A₁, A₂, A₃, T, W, R₄ und R₄ die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L eine Abgangsgruppe ist, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



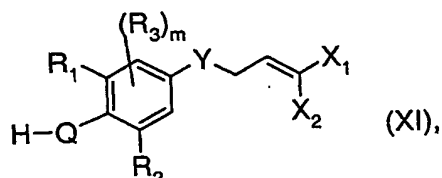
worin R_1 , R_2 , R_3 und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Q O, NR_7 oder S und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehenden Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, und R_7 die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, und die so erhaltene Verbindung der Formel



worin E, T, W, Q, A_1 , A_2 , A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z, in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(i) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VIII) wie vorstehend definiert, in Analogie zu Verfahrensschritt (h) mit einer Verbindung der Formel

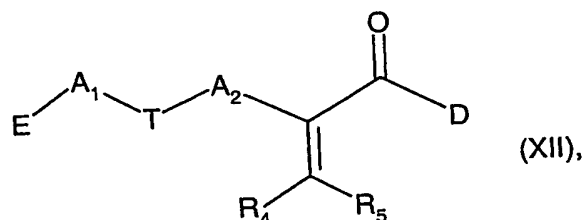


worin R_1 , R_2 , R_3 , Q, X_1 , X_2 , Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, umsetzt.

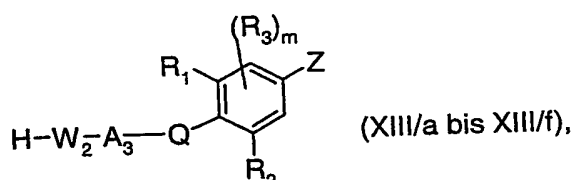
In den Verbindungen der Formeln X/a bis X/f hat in Verbindung X/a Z die gleiche Bedeutung wie Z_1 in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung X/b hat Z die Bedeutung Z_2 wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(k) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin W $-C(=O)-O-$ oder $-C(=O)-NR_9-$ bedeutet, und R_9 die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin E, T, A₁, A₂, R₄ und R₅ die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und D ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, oder OH bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



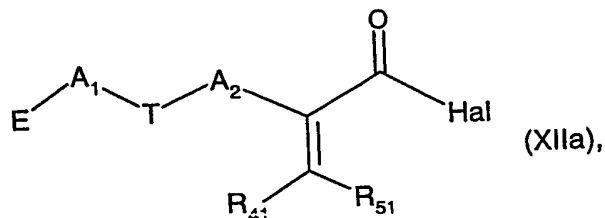
worin W₂ O oder NR₉, und Q, A₃, R₁, R₂, R₃, R₉ und m die unter (1) für Formel (I), und Z einen der Reste Z₁ bis Z₆ wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, umsetzt,

und eine so erhaltene Verbindung der Formel (Xa) bis (Xf), worin W -C(=O)-O- ist, wie vorstehend definiert, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z, in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumsetzt; beziehungsweise indem man in Analogie zu Verfahrensschritt (i) eine Verbindung der Formel (XII) mit einer Verbindung der Formel (XI) umsetzt. .

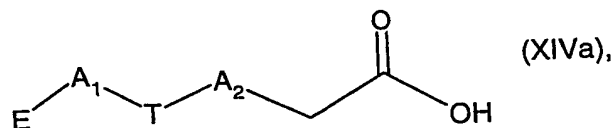
In den Verbindungen der Formeln X/a bis X/f beziehungsweise XIII/a bis XIII/f haben die Reste Z die gleiche Bedeutung wie vorstehend für die Verbindungen X/a bis X/f angegeben; also hat etwa in der Verbindung der Formel XIII/a Z die gleiche Bedeutung wie Z₁ in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung XIII/b hat Z die Bedeutung Z₂ wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

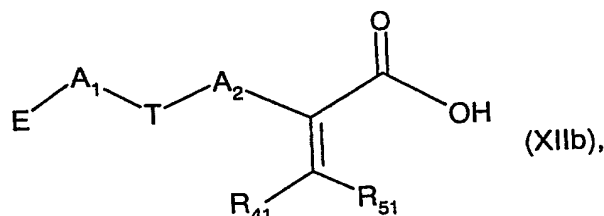
(I₁) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



worin E, T, A₁ und A₂, die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und R₄₁ und R₅₁ C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, oder C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆alkyl sind, worin eine Verbindung der Formel

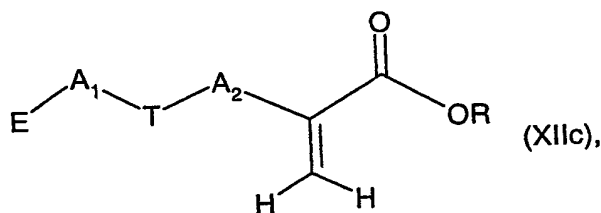


welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann, mit einer Verbindung der Formel R₄₁-C(=O)-R₅₁, worin R₄₁ und R₅₁ die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (XIIa) angegeben, in Gegenwart eine Base umgesetzt, und die so erhaltene Verbindung der Formel

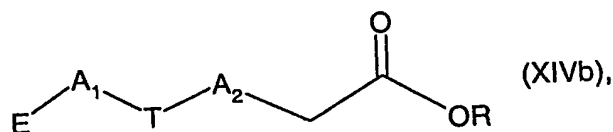


worin E, T, A₁, A₂, R₄₁ und R₅₁ die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (XIIa) angegeben nach an sich bekannten Methoden in das Säurehalogenid der Formel (XIIa) überführt wird; sowie

(I₂) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

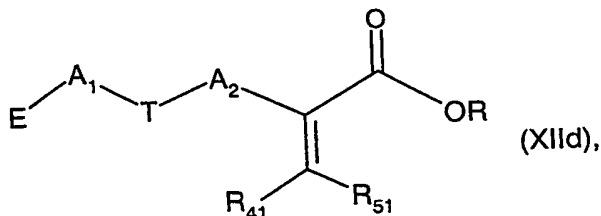


worin E, T, A₁ und A₂, die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und R C₁-C₆Alkyl bedeutet, worin eine Verbindung der Formel

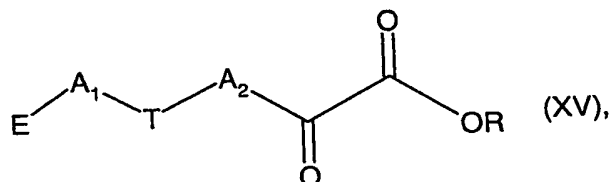


worin E, T, A₁ und A₂, die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und R C₁-C₆Alkyl bedeutet, mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd in Gegenwart einer Base umgesetzt, und gegebenenfalls, wenn erwünscht, die so erhaltene Verbindung der Formel (XIVb) gegebenenfalls zum entsprechenden Säurehalogenid umgesetzt; sowie

(I₃) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



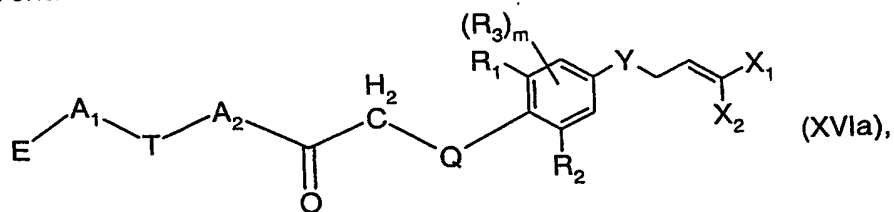
worin E, T, A₁ und A₂ die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben, R₄₁ und R₄₂ die Bedeutungen wie vorstehend für Formel (XII) angegeben haben oder Halogen ist, und R C₁-C₆Alkyl bedeutet, worin eine Verbindung der Formel



worin E, T, A₁, A₂ und R die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (XIId) angegeben, mit einem Tetrahalomethan in Gegenwart von Triphenylphosphin oder mit einem Alkyltriphenylphosphoniumsalz in Gegenwart einer Base umgesetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(m₁) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

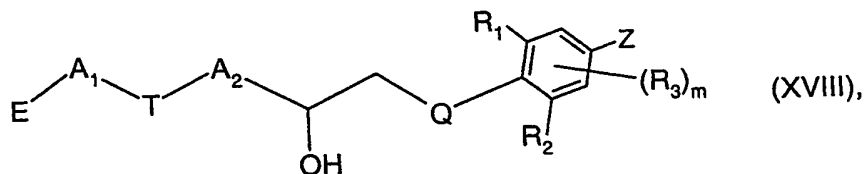


worin E, T, Q, A₁, A₂, A₃, R₁, R₂, R₃, X₁, X₂, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der obigen Formel (XI) in Gegenwart einer Base umgesetzt, und die so erhaltene Verbindung der Formel



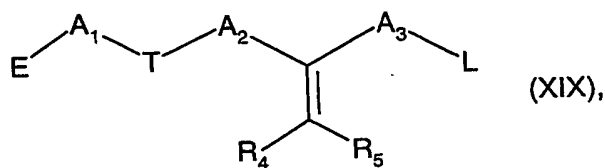
worin E, T, Q, A₁, A₂, A₃, R₁, R₂, R₃ und m die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben, und Z einen der Reste Z₁ bis Z₆ wie in den vorstehenden Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeutet, oxidiert, und dann in Analogie zu einem oder mehreren der Verfahrensschritte (a) bis (g) weiter umgesetzt; oder

(m₂) eine Verbindung der obigen Formel (XVII) mit einer Verbindung der obigen Formel (IX) umgesetzt, und die so erhaltene Verbindung in Analogie zu den Verfahrensstufen (a) bis (g) und in Analogie zu Verfahrensstufe (m₁) oxidiert.

Eine weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin W eine Bindung und A₃ CH₂ ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (XVIII) in Analogie zu einem der Verfahrensschritte (I₁) bis (I₃) sowie der Schritte (a) bis (g) weiterverarbeitet wird. Es versteht sich dabei, dass die Verfahrensschritte (a) bis (g) und (I₁) bis (I₃) in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden können, also etwa zuerst zwei Stufen in Analogie zu den Schritten (a) und (b), dann beispielsweise Schritt (I₂), und anschliessend die Schritte in Analogie zu Stufen (c) bis (g) ausführt.

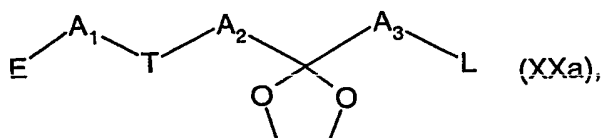
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(n) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

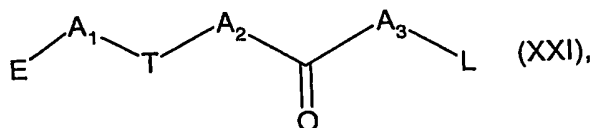


worin

n E, T, A₁, A₂, A₃, R₄ und R₅ die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und L eine Abgangsgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

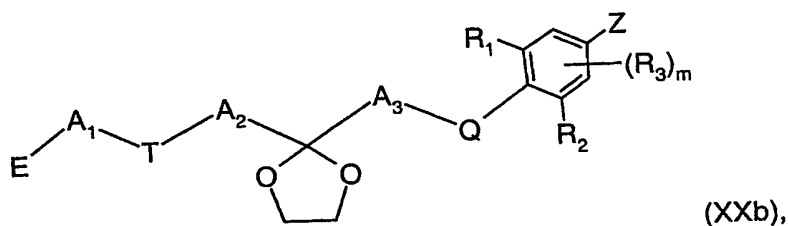


worin E, T, A₁, A₂ und A₃ die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und L eine Abgangsgruppe ist, mit einer Säure behandelt, und die erhaltene Verbindung der Formel



worin E, T, A₁, A₂ und A₃ die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und L eine Abgangsgruppe ist, in Analogie zu Verfahrensschritt (I₃) weiter umgesetzt.

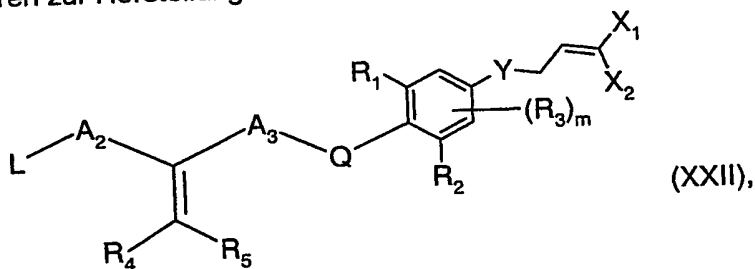
Es versteht sich, dass eine Verbindung der Formel (XXa) auch zuerst in Analogie zu Verfahrensschritt (h) mit einer Verbindung der Formel (IX) oder (XI) umgesetzt werden kann, und die so erhaltene Verbindung der Formel



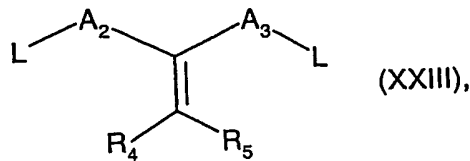
worin Z die vorstehend für Z₁ bis Z₆ genannten Bedeutungen hat oder den in Formel (I) definierten Rest -Y-CH=CX₁X₂ bedeutet, und E, T, A₁, A₂ und A₃ die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben, und die so erhaltene Verbindung der Formel (XXb) gegebenenfalls, wenn erwünscht, gemäss den Verfahren (a) bis (g) und (n) weiterumsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(o₁) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

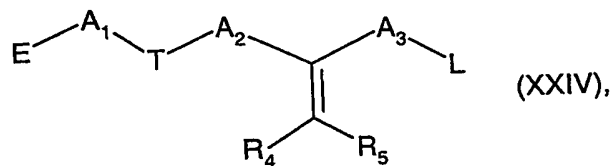


worin Q, A₂, A₃, R₁, R₂, R₃, X₁, X₂, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und L eine Abgangsgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin A_2 , A_3 , R_4 und R_5 die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und die beiden L Abgangsgruppen sind, mit einer Verbindung der Formeln (IX) oder (XI) umgesetzt; sowie

(o₂) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

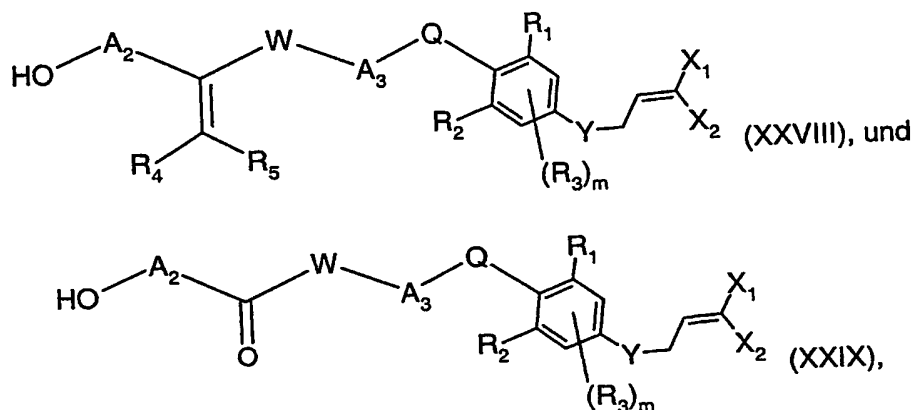
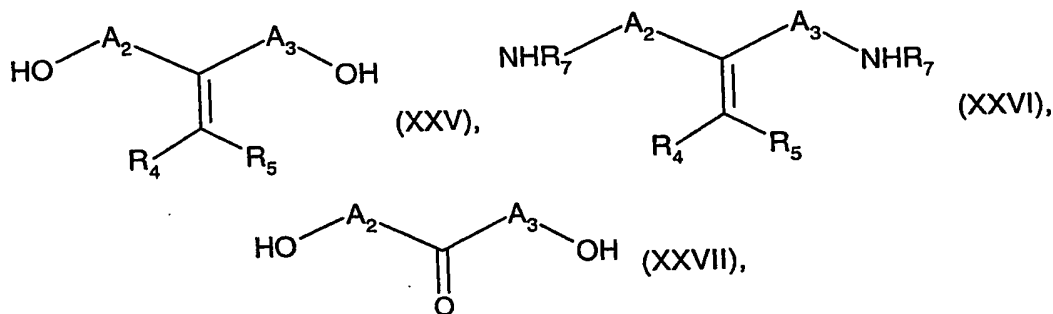


worin E, T, A_1 , A_2 und A_3 die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und L Abgangsgruppen sind, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der obigen Formel (XXIII) mit einer Verbindung der Formel E- A_1 -T-H, worin E, A_1 und T die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben, umsetzt.

Es versteht sich, dass die erfindungsgemässen Verfahren (n) bis (o) auch auf einer beliebigen Vorstufe ausgeführt werden können, und diese Vorstufen dann gemäss den Verfahren (a) bis (m) zu Verbindungen der Formel (I) verarbeitet werden können. Entsprechende Zwischenprodukte sind ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung. Es handelt sich dabei, sofern sie neu sind, um die Verbindungen der Formeln (II) bis (XXIV), in freier Form oder in Salzform

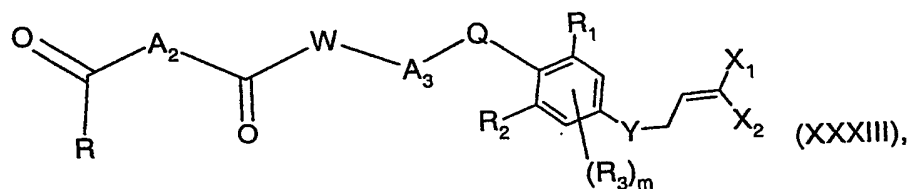
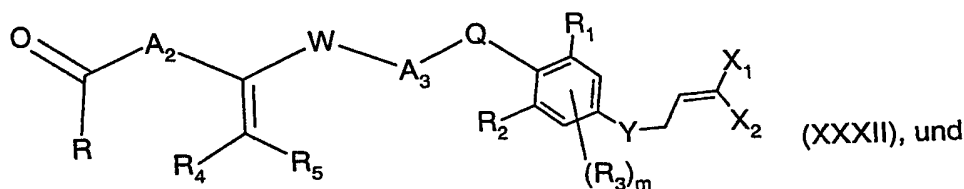
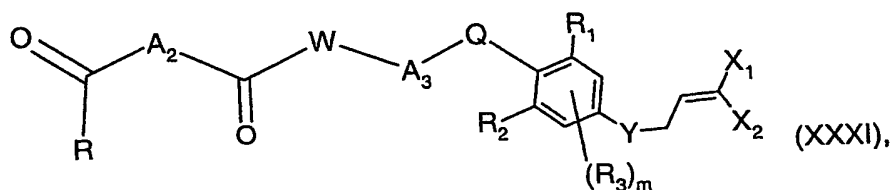
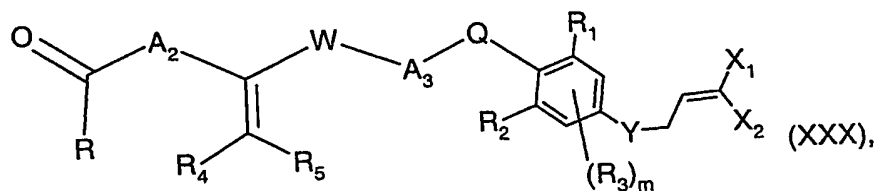
Es versteht sich gleicherweise, dass Verbindungen der Formel (I), worin die Brückenglieder Q, T und W O, NR_7 , oder S bedeuten, erhalten werden können, indem man eine Ausgangsverbindung, welche an der entsprechenden Stelle eine Abgangsgruppe enthält, mit einer andern Ausgangsverbindung, welche an der zu verbrückenden Stelle OH, SH oder NHR_7 enthält, umsetzt. Solche Ausgangsverbindungen sind etwa die Verbindungen der Formeln (VIII), (XIX), (XXI), (XXII), (XXIII) und (XXIV), welche teilweise bekannt und teilweise neu sind. Sofern sie neu sind, bilden sie ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung. Weitere geeignete Verbindungen, welche ebenfalls neu sind und einen Gegenstand der Erfindung darstellen, sind etwa die Verbindungen der Formeln

- 19 -



worin E, T, Q, A₁, A₂, A₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, X₁, X₂, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben.

Es versteht sich gleicher Weise, dass Verbindungen der Formel (I), worin die Brückenglieder T und W -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₆- oder -NR₆-C(=O)- oder -C(R₈)=N-O- bedeuten, aus zwei oder mehr entsprechenden Vorstufen hergestellt werden können, bei denen wie etwa in den obigen Formel (XII) einer der Ausgangsstoffe eine Säurehalogenid- oder eine Esterfunktion enthält, der andere Ausgangsstoff zur Bildung einer Brückenfunktion -C(=O)-O- oder -O-C(=O)- eine freie OH-Gruppe oder zur Bildung eines Säureamids eine Gruppe -NR₆- aufweist. Gleicherweise kann zur Bildung eines Brückengliedes -C(R₈)=N-O- ein Ausgangsstoff, welcher eine Aldehyd- oder eine Ketofunktion trägt, mit einem Ausgangsstoff, welcher an der geeigneten Stelle eine Hydroxylaminfunktion trägt, kombiniert werden. Für solche Herstellungsverfahren kommen abgesehen von den vorerwähnten Verbindungen der Formel (XII) also etwa Zwischenprodukte der folgenden Formeln in Frage:



worin E, T, Q, A₁, A₂, A₃, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, X₁, X₂, Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie für Formel (I) angegeben und R Alkoxy oder Halogen ist.

Ebenfalls können zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) Zwischenstoffe wie die der obigen Formeln (XXVIII) bis (XXXIII) verwendet werden, bei denen jedoch der Rest -Y-CH₂-CH=CH-X₁X₂ durch einen Rest Z₁ bis Z₆ ersetzt ist. Diese Verbindungen sind ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung.

Für Zwischenprodukte der Formeln (II) bis (XXXIII) gelten die gleichen Bevorzugungen wie sie für die Verbindungen der Formel (I) unter (2) bis (11) definiert sind.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z.B. in Ab- oder gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z.B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von etwa -20°C bis etwa +150°C, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäß,

unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Unter einer Abgangsgruppe wie etwa die vorstehend definierten Abgangsgruppen L, beziehungsweise einem Gegenion, versteht man vor und nachstehend alle bei chemischen Reaktionen üblicherweise in Frage kommenden abspaltbaren Gruppen, wie sie dem Fachmann bekannt sind; vor allem OH, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, $-O-Si(C_1-C_8-alkyl)_3$, $-O-Aryl$, $-S-(C_1-C_8-alkyl)$, $-S-Aryl$, $-O-S(=O)_2U$, $-S(=O)U$ oder $-S(=O)_2U$, worin U gegebenenfalls substituiertes $C_1-C_8-alkyl$, $C_2-C_8-Alkenyl$, $C_2-C_8-Alkynyl$, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl. Besonders bevorzugt als Abgangsgruppe sind Chlor oder Brom, Mesylat, Triflat, Tosylat, insbesondere Chlor; beziehungsweise Chlorid oder Bromid, besonders Chlorid.

Verfahren (a): Die Umsetzung wird in Essigsäure oder Halogenkohlenwasserstoffen wie Dichlormethan bei Temperaturen zwischen $-20^{\circ}C$ bis $100^{\circ}C$ bevorzugt bei $20^{\circ}C$ bis $50^{\circ}C$ durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden zB. Wasserstoffperoxid, Persäuren wie Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, 3-Chlorperbenzoesäure oder Gemische wie Natriumperborat in Essigsäure verwendet.

Verfahren (b): Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Alkohol/Wasser-Gemischen, in Gegenwart mit einer anorganischen Base wie NaOH oder KOH und bei Temperaturen zwischen $0^{\circ}C$ bis $150^{\circ}C$, bevorzugt bei $20^{\circ}C$ bis $80^{\circ}C$. Alternativ kann eine Aminolyse mit einem primären Amin wie n-Butylamin in einem Kohlenwasserstoff wie Toluol oder Benzol bei Temperaturen zwischen $0^{\circ}C$ bis $150^{\circ}C$, bevorzugt bei $20^{\circ}C$ bis $80^{\circ}C$, durchgeführt werden.

Verfahren (c): Je nach Art des abzusplattendenden Benzylsubstituenten kann etwa unter einer Wasserstoffatmosphäre, bei 1 bis 150 bar Druck, besonders bei 1 bis 20 bar, und unter Zusatz eines Katalyten, wie etwa Palladium/Kohle, in Alkoholen oder Ethern gearbeitet werden. Bevorzugte Reaktionstemperatur ist $0^{\circ}C$ bis $120^{\circ}C$, vor allem $20^{\circ}C$ bis $80^{\circ}C$.

Verfahren (d) und (g): Es wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, in Aceton oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen $0^{\circ}C$ bis $150^{\circ}C$, bevorzugt bei $20^{\circ}C$ bis $80^{\circ}C$, gearbeitet. Gegebenenfalls werden katalytische Mengen an Kaliumiodid oder Natriumiodid, beziehungsweise Phasentransferkatalyten wie Kronenether oder quaternäre Ammoniumsalze, zugesetzt.

Verfahren (e): Es wird vorzugsweise in Aceton, Dichlormethan, Essigsäure, oder vorzugsweise in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz einer Mineralsäure, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C, gearbeitet. Zur vollständigen Spaltung des Acetals wird bevorzugt eine starke Mineralsäure wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure oder 4-Toluolsulfonsäure zugesetzt.

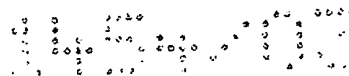
Verfahren (f): Zur Herstellung der Difluor-, Dichlor-, Dibrom-, Chlorfluor- und Bromfluorvinylverbindungen wird bei Reaktion mit CCl_4 , CBR_6 , CF_2X_2 , CFX_3 , $\text{CF}_2\text{XC}(=\text{O})\text{ONa}$ oder $\text{CFX}_2\text{C}(=\text{O})\text{ONa}$, worin X Brom oder Chlor ist, und in Gegenwart eines Trialkyl- oder Triarylphosphins gegebenenfalls unter Zusatz von Zinkpulver, durchgeführt. Man arbeitet in einem inerten Lösungsmittel wie etwa Benzol oder Toluol, oder einem Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C.

Zur Herstellung der Dichlorvinylverbindungen kann das Verfahren auch in Dimethylformamid, Benzol, Toluol, oder in Ethern, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, und in Gegenwart von Trichloressigsäure/Natriumtrichloroacetat, dann durch Zusatz von Essigsäureanhydrid, gegebenenfalls unter Zusatz von Base, wie etwa Triethylamin, und schliesslich durch Zusatz von Zink und Essigsäure durchgeführt werden.

Verfahren (h) und (i): Es wird vorzugsweise in Ethern, in Amiden wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, unter Zusatz einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, gearbeitet. Alternativ kann ein Kopplungsreagens wie beispielsweise Azodicarbonsäurediethyl- oder diisopropylester und Triphenylphosphin verwendet werden.

Verfahren (k): Es wird vorzugsweise in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Methylenechlorid, in Ethern wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, unter Zusatz einer Base Triethylamin oder Ethyldiisopropylamin, gearbeitet.

Verfahren (l₁), (l₂): Einerseits kann die Reaktion in einem Alkohol wie etwa Methanol oder Ethanol, in Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, in Gegenwart einer Base wie etwa Diethylamin, Diisopropylamin, Piperidin, KOH, NaOH oder Natriummethylat, bei einer Temperatur von -70°C bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels; andererseits beispielsweise auch in Essigsäure bei 20°C bis 120°C in Gegenwart von Ammoniumacetat, durchgeführt werden.



Verfahren (l₃): Es wird vorzugsweise in Ethern wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan, oder in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 100°C, unter Zusatz einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, Kalium-tert.-Butylat oder Butyllithium.

Verfahren (m): Es wird vorzugsweise in Ethern wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan, in Amiden wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol, oder in Nitrilen wie Acetonitril, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 100°C, unter Zusatz einer Base wie Triethylamin oder Ethyldiisopropylamin, gearbeitet.

Verfahren (n) und (o): Es wird vorzugsweise in Ethern wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan, in Amiden wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, oder in Nitrilen wie Acetonitril, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 100°C, unter Zusatz einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, gearbeitet.

Besonders bevorzugte Verfahrensbedingungen können den Beispielen entnommen werden. Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 bis H11 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliche Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, indem man einen oder mehrere Substituenten der Ausgangsverbindung der Formel (I) in üblicher Weise durch (einen) andere(n) erfindungsgemässe(n) Substituenten ersetzt.

Es ist dabei, je nach Wahl der dafür jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien, möglich, in einem Reaktionsschritt nur einen Substituenten durch einen anderen erfindungsgemässen Substituenten zu ersetzen, oder es können in demselben Reaktionsschritt mehrere Substituenten durch andere erfindungsgemässe Substituenten ersetzt werden.

Salze von Verbindung der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen durch Behandeln der freien Verbindungen mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, z.B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze einer Verbindung der Formel (I) umgewandelt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z.B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration von im Molekül auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen und/oder je nach Konfiguration von im Molekül auftretenden nichtaromatischen Doppelbindungen, als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomergemische, wie Enantiomergemische, z.B. Racemate, Diastereomergemische oder Racematgemische, vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomergemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäss - je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen - oder anderweitig erhältliche Diastereomergemische, Racematgemische und Gemische von Doppelbindungsisomeren von Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomergemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschlussverbindungen, z.B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird, oder durch Überführung in diastereomere Salze und Trennung des auf diese Weise erhaltenen Diastereomergemisches, z.B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten durch fraktionierte Kristallisation, in die Diastereomeren, aus denen das gewünschte Enantiomere durch Einwirkung geeigneter Mittel freigesetzt werden kann.

Ausser durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäss auch durch allgemein bekannte Methoden der dia-stereoselektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z.B. indem man das erfindungsgemässe Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z.B. Enantiomere oder Diastereomere, oder Isomerengemisch, z.B. Enantiomeren-gemisch oder Diastereomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschliessen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen der Formel (I) bzw. deren Salzen führen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemässen Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d.h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z.B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise jene, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736'252 Seite 5, Zeile 55, bis Seite 6, Zeile 55, erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen.

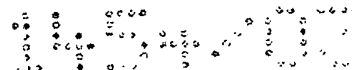
Mit den erfindungsgemässen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d.h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z.B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z.B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Oelfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; Gurkengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeergewächse, wie Avocado, Cinnamonium oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemässen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche mindestens einen der erfindungsgemässen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z.B. in einer speziellen Korngrösse, oder vorzugsweise zusammen mit mindestens einem der in der



Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Formulierungshilfsstoffe dienen beispielsweise feste Trägerstoffe, Lösungsmittel, Stabilisatoren, "slow release"-Hilfsstoffe, Farbstoffe und gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Als Träger- und Hilfsstoffe kommen hierbei alle bei Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei Schneckenbekämpfungsmitteln, üblicherweise verwendeten Stoffe in Frage. Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in den erfindungsgemäss eingesetzten Mitteln, kommen beispielsweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736'252 beschrieben sind; sie sind per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand eingeschlossen.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, mindestens eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff:	1 bis 95%, vorzugsweise 5 bis 20%
Tensid:	1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20 %
Lösungsmittel:	5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff:	0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%
fester Trägerstoff:	99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff:	5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
Wasser:	94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%
Tensid:	1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff:	0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
------------	-------------------------------------

Tensid: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
 fester Trägerstoff: 5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
 fester Trägerstoff: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen und der sie enthaltenden Mittel gegen tierische Schädlinge lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden, Akariziden oder Nematiziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen zum Beispiel Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Neonicotinoide und *Bacillus thuringiensis*-Präparate.

Besonders geeignete Mischungspartner sind etwa: Azamethiphos; Chlorfenvinphos; Cypermethrin, Cypermethrin high-cis; Cyromazine; Diafenthiuron; Diazinon; Dichlorvos; Dicrotophos; Dicyclanil; Fenoxycarb; Fluazuron; Furathiocarb; Isazofos; Jodfenphos; Kinoprene; Lufenuron; Methacriphos; Methidathion; Monocrotophos; Phosphamidon; Profenofos; Diofenolan; eine Verbindung erhältlich aus dem *Bacillus thuringiensis* Stamm GC91 oder aus dem Stamm NCTC11821; Pymetrozine; Bromopropylate; Methoprene; Disulfoton; Quinalphos; Tau-Fluvalinate; Thiocyclam; Thiometon; Aldicarb; Azinphos-Methyl; Benfurocarb; Bifenthrin; Buprofezin; Carbofuran; Dibutylaminothio; Cartap; Chlorfluazuron; Chlorpyrifos; Cyfluthrin; Lambda-Cyhalothrin; Alpha-Cypermethrin; Zeta-Cypermethrin; Delta-methrin; Diflubenzuron; Endosulfan; Ethiofencarb; Fenitrothion; Fenobucarb; Fenvalerate; Formothion; Methiocarb; Heptenophos; Imidacloprid; Isoprocarb; Methamidophos; Methomyl; Mevinphos; Parathion; Parathion-Methyl; Phosalone; Pirimicarb; Propoxur; Teflubenzuron; Terbufos; Triazamate; Fenobucarb; Tebufenozide; Fipronil; Beta-Cyfluthrin; Silafluofen; Fenpyroximate; Pyridaben; Fenazaquin; Pyriproxyfen; Pyrimidifen; Nitenpyram; Acetamiprid; Avermectin B1 (Abamectin); Enamectin; Enamectin-Benzooat; Spinosad; ein Pflanzenextrakt welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Nematoden enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat erhältlich aus *Bacillus subtilis*; ein Präparat welches Pilze enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Viren enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; Chlorfenapyr; Acephate; Acrinathrin; Alanycarb; Alphamethrin; Amitraz; Az 60541; Azinphos A; Azinphos M; Azocyclotin; Bendiocarb; Bensultap; Beta-Cyfluthrin; Bpmc; Brofenprox; Bromophos A; Bufencarb; Butocarboxim;

Butylpyridaben; Cadusafos; Carbaryl; Carbophenothion; Chloethocarb; Chlorethoxyfos;
 Chlormephos; Cis-Resmethrin; Clocythrin; Clofentezine; Cyanophos; Cycloprothrin;
 Cyhexatin; Demeton M; Demeton S; Demeton-S-Methyl; Dichlofenthion; Dicliphos; Diethion;
 Dimethoate; Dimethylvinphos; Dioxathion; Edifenphos; Esfenvalerate; Ethion; Ethofenprox;
 Ethoprophos; Etriphos; Fenamiphos; Fenbutatin Oxide; Fenothiocarb; Fenpropathrin;
 Fenpyrad; Fenthion; Fluazinam; Flucycloxuron; Flucythrinate; Flufenoxuron; Flufenprox;
 Fonophos; Fosthiazate; Fubfenprox; HCH; Hexaflumuron; Hexythiazox; IKI-220; Iprobenfos;
 Isofenphos; Isoxathion; Ivermectin; Malathion; Mecarbam; Mesulfenphos; Metaldehyde;
 Metolcarb; Milbemectin; Moxidectin; Naled; Nc 184; Omethoate; Oxamyl; Oxydemeton M;
 Oxydeprofos; Permethrin; Phenthoate; Phorate; Phosmet; Phoxim; Pirimiphos M; Pirimiphos
 E; Promecarb; Propaphos; Prothiofos; Prothoate; Pyrachlophos; Pyridaphenthion; Pyres-
 methrin; Pyrethrum; Tebufenozide; Salithion; Sebufos; Sulfotep; Sulprofos; Tebufenpyrad;
 Tebupirimphos; Tefluthrin; Temephos; Terbam; Tetrachlorvinphos; Thiacloprid; Thiafenox;
 Thiamethoxam, Thiodicarb; Thiofanox; Thionazin; Thuringiensin; Tralomethrin; Triarthene;
 Triazophos; Triazuron; Trichlorfon; Triflumuron; Trimethacarb; Vamidothion; Xyllylcarb; YI
 5301/5302; Zetamethrin; DPX-MP062 – Indoxacarb; Methoxyfenozide; Bifenazate; XMC
 (3,5-Xyllyl Methylcarbamate); oder das Pilz Pathogen Metarhizium Anisopliae; ganz
 besonders Fipronil, Thiamethoxam oder Lambda-cyhalothrin.

Die erfindungs-gemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe,
 wie Stabilisatoren, z.B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z.B. epoxidiertes
 Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel,
 Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere
 Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z.B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide,
 Nematizide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei
 Abwesenheit von Hilfsstoffen z.B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen
 Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z.B. auf eine bestimmte Korngrösse, und bei
 Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z.B. durch inniges Vermischen und/oder Ver-
 mahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese
 Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der
 Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand
 der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

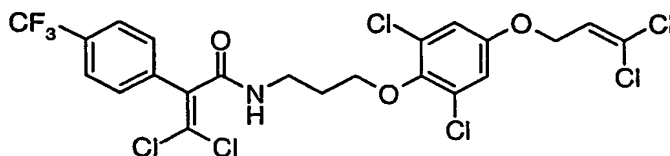
Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel trinkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z.B. in den Boden, einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, einschliesslich genetisch modifiziertem Vermehrungsgut, z.B. Saatgut, wie Früchten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z.B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können auch auf Samenkörnern aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel trinkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Ausbringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z.B. bei der Aussaat in die Saatsfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius, Mischungsverhältnisse von Lösungsmitteln in Volumenanteilen angegeben.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel H1): Herstellung von 3,3-Dichlor-N-{3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl}-2-(4-trifluoromethyl-phenyl)-acrylamid

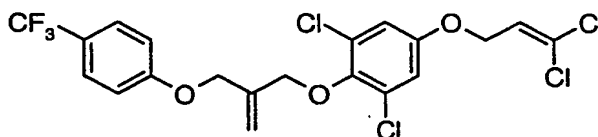


H1.1): 680 mg Oxo-(4-trifluoromethyl-phenyl)-essigsäureethyl ester und 2,2 g Triphenylphosphin werden in 8 ml Acetonitril vorgelegt. Dann werden 0,8 ml Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und während 4 Stunden zum Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird vollständig eingeeengt und das Rohprodukt über Kieselgel gereinigt. Man erhält 3,3-Dichloro-2-(4-trifluoromethyl-phenyl)-acrylsäureethylester $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz: 1.30 (t,3H), 4.30(q,2H), 7.52(d,2H), 7.68(d,2H)

H1.2): 650 mg 3,3-Dichloro-2-(4-trifluoromethyl-phenyl)-acrylsäureethylester werden in 4 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Dann werden 100 mg Lithiumhydroxid in 1.5 ml Wasser zugegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach weiteren 4 Stunden bei 40°C wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen, mit Salzsäure conc. Angesäuert und mit Essigester extrahiert. Die organischen Phasen werden 2 mal mit Wasser gewaschen und eingeeengt. Man erhält 3,3-Dichloro-2-(4-trifluoromethyl-phenyl)-acrylsäure.

H1.3): 74 mg 3,3-Dichloro-2-(4-trifluoromethyl-phenyl)-acrylsäure, 67 mg Bis-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-phosphorsäurechlorid, 53 mg Triethylamin und 100 mg 3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propylamin werden in 2 ml Dichlormethan während 48 Stunden bei 40°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 16 ml Ethylacetat verdünnt und 2 mal mit wässriger Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Nach einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung. Tabelle

Beispiel H2): Herstellung von 1,3-Dichlor-5-(3,3-dichloro-allyloxy)-2-[2-(4-trifluoromethyl-phenoxy)methyl]-allyloxy]-benzol



H2.1): 5 g 4-Hydroxibenzotrifluorid, 12.8 g Kaliumcarbonat, 500 mg Kaliumjodid und 18 g Epichlorhydrin in 75 ml Aceton während 15 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach einengen der organischen Phase und

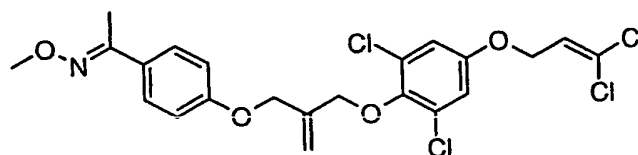
Kugelrohrdestillation erhält man 2-(4-Trifluoromethyl-phenoxy-methyl)-oxiran. (Kp₂₀ 145-150°C)

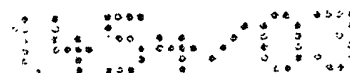
H2.2): 8 g 2-(4-Trifluoromethyl-phenoxy-methyl)-oxiran, 3.8 g 2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenol werden in 80 ml N-Ethyl-diisopropylamin und 50 ml Toluol während 14 Tagen bei 100°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man 1-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-3-(4-trifluormethyl-phenoxy)-propan-2-ol. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 2.81(d,1H), 4.15-4.48(m,5H), 4.59(d,2H), 6.11(t,1H), 6.86(s,2H), 7.01(d,2H), 7.58(d,2H)

H2.3): Zu 0.63 ml Oxalylchlorid in 50 ml Dichlormethan werden bei -60°C innerhalb von 5 Minuten 1.15 ml Dimethylsulfoxid zugegeben. Nach 40 Minuten wird eine Lösung von 3.4 g 1-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-3-(4-trifluormethyl-phenoxy)-propan-2-ol in 30 ml Dichlormethan innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Nach 40 Minuten werden 4.5 ml Triethylamin zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Kristallisation aus Diethylether/Hexan 1-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-3-(4-trifluoromethyl-phenoxy)-propan-2-on. ¹H-NMR (CDCl₃) 300MHz: 4.61(d,2H), 4.74(s,2H), 5.21(s,2H), 6.12(t,1H), 6.90(s,2H), 7.11(d,2H), 7.59(d,2H)

H2.4): 189 mg Kalium-tert.-butylat und 532 mg Methyltriphenylphosphoniumbromid werden in 8 ml Toluol für 3 Stunden auf 80°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird auf 50°C abgekühlt und eine Lösung von 500 mg 1-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-3-(4-trifluoromethyl-phenoxy)-propan-2-on in 5 ml Toluol innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Nach 2 Stunden bei 80°C wird das Reaktionsgemisch filtriert mit Ethylacetat verdünnt und mit Wasser gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung.

Beispiel H3): Herstellung von 1-(4-{2-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-methyl}-allyloxy)-phenyl)-ethanon O-methyl-oxime



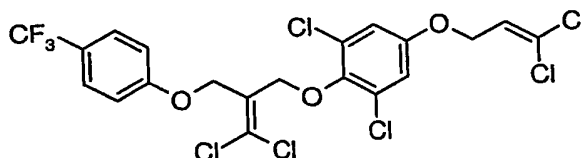


H3.1) 20 g 2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenol und 28.8 g Kaliumcarbonat werden in 150 ml Acetonitril vorgelegt. Dann werden 26 g 3-Chlor-2-chlormethyl-propen zugegeben und während 2,5 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 1,3-Dichlor-2-(2-chloromethyl-allyloxy)-5-(3,3-dichlor-allyloxy)-benzol.

H3.2) 1.6 g 1,3-Dichlor-2-(2-chloromethyl-allyloxy)-5-(3,3-dichlor-allyloxy)-benzol und 686 mg 4-Hydroxiacetophenon werden in 25 ml Acetonitril vorgelegt. Dann werden 1.7 g Kaliumcarbonat und 50 mg Kaliumjodid zugegeben und während 3 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat eingeeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 1-(4-{2-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]methyl}-allyloxy)-phenyl)-ethanon

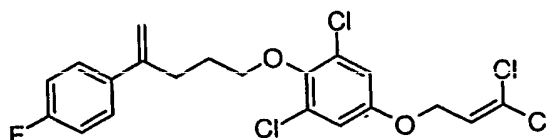
H3.3) 286 mg 1-(4-{2-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]methyl}-allyloxy)-phenyl)-ethanon und 56 mg O-Methyl-hydroxylamin Hydrochlorid werden in 4 ml Methanol vorgelegt. Dann werden 55 mg Natriumacetat zugegeben und während 24 Stunden bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 12 ml Ethylacetat verdünnt und 2 mal mit Wasser gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung.

Beispiel H4): Herstellung von 1,3-Dichlor-5-(3,3-dichlor-allyloxy)-2-[3,3-dichlor-2-(4-trifluormethyl-phenoxy)-allyloxy]-benzol



312 mg Triphenylphosphin, 183 mg Tetrachlorkohlenstoff und 200 mg 1-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-3-(4-trifluoromethyl-phenoxy)-propan-2-on werden in 3 ml Acetonitril während 24 Stunden bei 55°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und der Rückstand über Kieselgel gereinigt. Man erhält die Titelverbindung. Tabelle Verbindung

Beispiel H5): Herstellung von 1,3-Dichlor-5-(3,3-dichlor-allyloxy)-2-[4-(4-fluorophenyl)-pent-4-enyloxy]-benzol

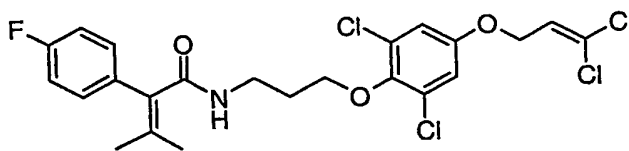


H5.1) 2.0 g 2-(3-Chlor-propyl)-2-(4-fluor-phenyl)-[1,3]dioxolan werden zu einer Suspension von 2.36 g 2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenol, 1.7 g Kaliumcarbonat und 120 mg Kaliumjodid in 50 ml Aceton gegeben. Dann wird während 48 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man 2-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl}-2-(4-fluor-phenyl)-[1,3]dioxolan.

H5.2) 2.0 g 2-{3-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl}-2-(4-fluor-phenyl)-[1,3]dioxolan werden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 1.95 g 10%iger wässriger Salzsäure versetzt. Nach 16 Stunden rühren bei 80°C wird das Reaktionsgemisch eingeeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 4-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-1-(4-fluor-phenyl)-butan-1-on.

H5.3) 84 mg Kalium-tert.-butylat und 236 mg Methyltriphenylphosponiumbromid werden in 6 ml Toluol während 3 Stunden bei 80°C gerührt. Dann werden 200 mg 4-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-1-(4-fluor-phenyl)-butan-1-on in 2 ml Toluol zugegeben und weitere 2 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung.

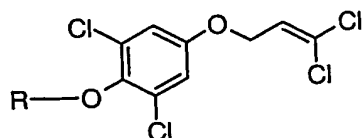
Beispiel H6): Herstellung von 2-(4-Fluor-phenyl)-3-methyl-but-2-ensäure {3-[2,6-dichlor-4-(3,3-dichlor-allyloxy)-phenoxy]-propyl}-amid



233 mg 2-(4-Fluor-phenyl)-3-methyl-but-2-ensäure werden in 10 ml Toluol vorgelegt. Dann werden 10 mg Dimethylformamid und 0.17 ml Thionylchlorid zugegeben und während 2 Stunden bei 110°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und der Rückstand wird zu einer Lösung von 343mg 2-[2,6-Dichlor-4-(3,3-dichlorallyloxy)-phenoxy]-propylamin Hydrochlorid, 0.23ml Pyridin und 0.13 ml Triethylamin in 20ml Dichlormethan gegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase und Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung.

Beispiel H7: In analoger Weise wie vorstehend beschrieben können auch die weiteren Verbindungen der folgenden Tabellen hergestellt werden.

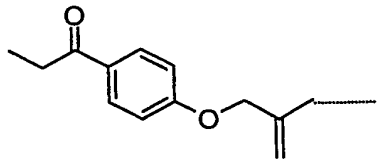
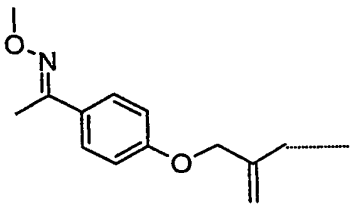
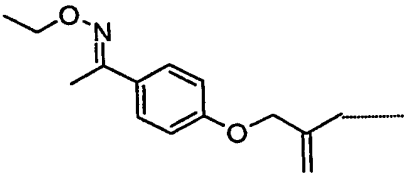
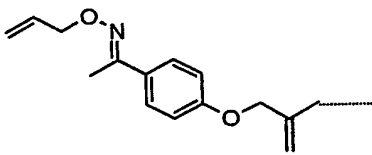
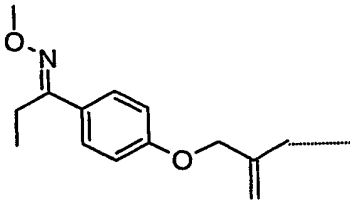
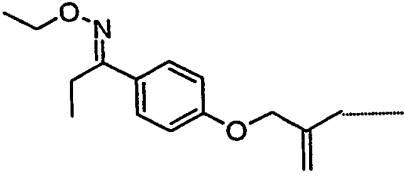
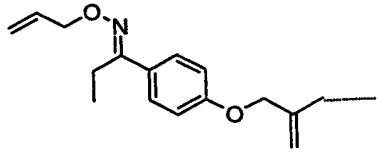
Tabelle 1: Verbindungen der Formel



worin das Symbol die Bindung zum Grundkörper anzeigt

Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz; Smpt. oder n _D ²⁰
1.1		2.16 (m,2H), 3.95 (t,2H), 4.54 (t,2H), 4.64 (d,2H), 6.10 (t,1H), 6.82 (s,2H), 7.50 (d,2H), 7.65 (d,2H)
1.2		2.03(m,2H), 3.65(m,2H), 4.00(t,2H), 4.60(d,2H), 6.11(t,1H), 6.46(s,NH), 6.82(s,2H), 7.51-7.63(m,4H)
1.3		Smpt.: 94-98°C
1.4		Smpt.: 73-76°C
1.5		Harz
1.6		Smpt.: 60-66°C
1.7		Harz

Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz; Smpt. oder n_D^{20}
1.8		
1.9		4.53-4.61 (s+d,4H), 4.82 (s,2H), 5.47 (d,2H), 6.11 (t,1H), 6.84 (s,2H), 7.02 (d,2H), 7.54 (d,2H)
1.10		4.58 (d,2H), 4.81 (s,2H), 5.02 (s,2H), 6.10 (t,1H), 6.83 (s,2H), 7.02 (d,2H), 7.58 (d,2H)
1.11		Smpt.: 83-87°C
1.12		n_D^{20} : 1.5852
1.13		
1.14		
1.15		Smpt.: 86-88°C
1.16		

Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz; Smpt. oder n_D^{20}
1.17		
1.18		n_D^{20} : 1.5872
1.19		n_D^{20} : 1.5815
1.20		n_D^{20} : 1.5849
1.21		n_D^{20} : 1.5801
1.22		n_D^{20} : 1.5757
1.23		n_D^{20} : 1.5792

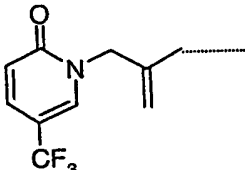
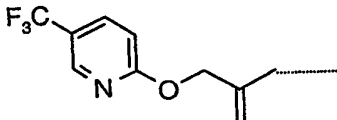
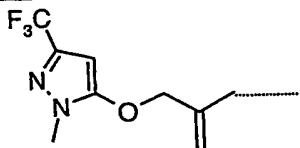
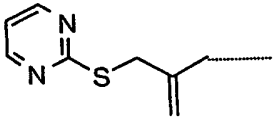
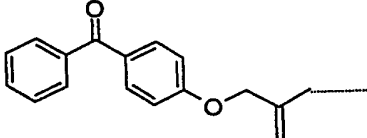
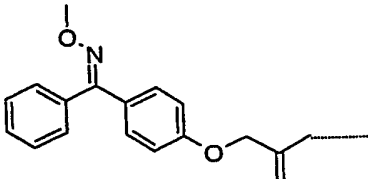
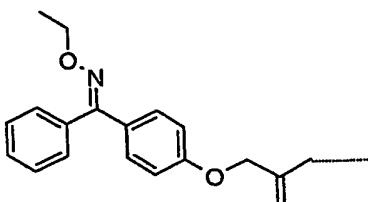
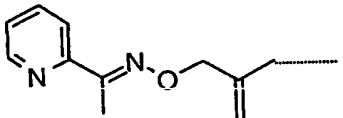
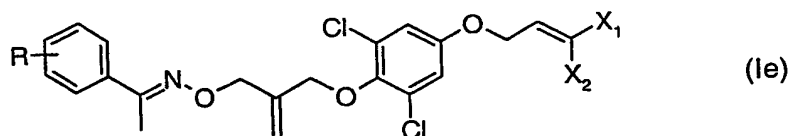
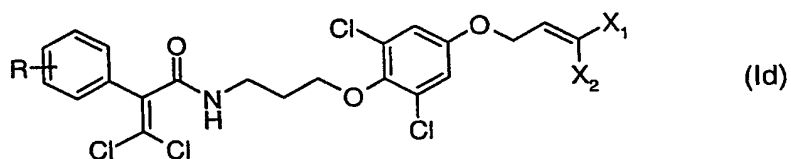
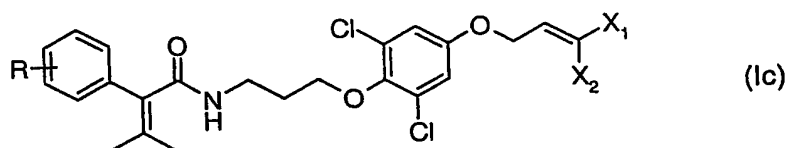
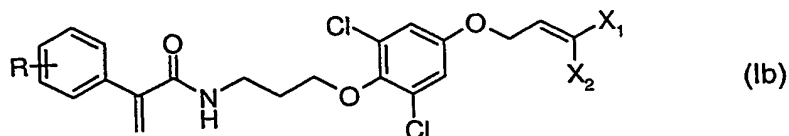
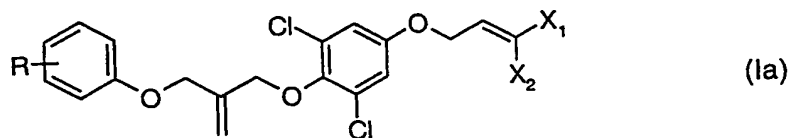
Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz; Smpt. oder n _D ²⁰
1.24		
1.25		
1.26		3.72 (s,3H), 4.53 (s,2H), 4.60 (d,2H), 4.85 (s,2H), 5.49 (m,2H), 5.85 (s,1H), 6.11 (t,1H), 6.87 (s,2H)
1.27		4.15 (s,2H), 4.57 (s,2H), 4.60 (d,2H), 5.40 (m,2H), 6.12 (t,1H), 6.88 (s,2H), 6.98 (t,1H), 8.51 (d,2H)
1.28		4.59 (s,2H), 4.60 (d,2H), 4.88 (s,2H), 5.49 (m,2H), 6.12 (t,1H), 6.88 (s,2H), 7.03 (d,2H), 7.44-7.80 (m,5H), 7.83 (d,2H)
1.29		
1.30		
1.31		2.39 (s,3H), 4.53 (s,2H), 4.59 (d,2H), 4.98 (s,2H), 5.42 (m,2H), 6.12 (t,1H), 6.86 (s,2H), 7.28 (m,1H), 7.69 (m,1H), 7.91 (m,1H), 8.60 (m,1H)

Tabelle A: Verbindungen der Formeln



No.	R
A.1	4-F
A.2	4-Cl
A.3	4-Br
A.4	4-CN
A.5	4-NO ₂
A.6	4-CF ₃
A.7	4-OCF ₃
A.8	2-Cl-4-F
A.9	2-Cl-4-Br
A.10	2-Cl-4-CN
A.11	2-Cl-4-NO ₂
A.12	2-Cl-4-CF ₃
A.13	2,4-Difluor
A.14	3,4-Difluor

No.	R
A.15	3,5-Difluor
A.16	2,4-Dichlor
A.17	3,4-Dichlor
A.18	3,5-Dichlor
A.19	4-OCH ₃
A.20	4-OC ₂ H ₅
A.21	4-On-C ₃ H ₇
A.22	4-On-C ₄ H ₉
A.23	4-On-C ₅ H ₁₁
A.24	4-On-C ₆ H ₁₃
A.25	4-Oi-C ₃ H ₇
A.26	4-Oi-C ₄ H ₉
A.27	4-Oi-C ₅ H ₁₁
A.28	4-Ot-C ₄ H ₉
A.29	4-OCH ₂ C(CH ₃) ₃
A.30	4-OCH ₂ (c-Propyl)
A.31	4-OCH ₂ CF ₃
A.32	4-OCH ₂ CHF ₂
A.33	4-OCH ₂ CH ₂ F
A.34	4-OCH ₂ CH=CH ₂
A.35	4-OCH ₂ C≡CH
A.36	4-OCH ₂ C≡CCH ₃
A.37	4-CH ₂ OCH ₃
A.38	4-CH ₂ OC ₂ H ₅
A.39	4-CH ₂ On-C ₃ H ₇
A.40	4-CH ₂ On-C ₄ H ₉
A.41	4-CH ₂ On-C ₅ H ₁₁
A.42	4-CH ₂ On-C ₆ H ₁₃
A.43	4-CH ₂ Oi-C ₃ H ₇
A.44	4-CH ₂ Oi-C ₄ H ₉
A.45	4-CH ₂ Oi-C ₅ H ₁₁
A.46	4-CH ₂ Ot-C ₄ H ₉
A.47	4-CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃) ₃
A.48	4-CH ₂ OCH ₂ (c-Propyl)
A.49	4-CH ₂ OCF ₃
A.50	4-CH ₂ OCH ₂ CF ₃
A.51	4-CH ₂ OCH ₂ CHF ₂

No.	R
A.52	4-CH ₂ OCH ₂ CH ₂ F
A.53	4-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
A.54	4-CH ₂ OCH ₂ C≡CH
A.55	4-CH ₂ OCH ₂ C≡CCH ₃
A.56	4-C(=O)CH ₃
A.57	4-C(=O) C ₂ H ₅
A.58	4-C(=O)n-C ₃ H ₇
A.59	4-C(=O)n-C ₄ H ₉
A.60	4-C(=O)n-C ₅ H ₁₁
A.61	4-C(=O)n-C ₆ H ₁₃
A.62	4-C(=O)i-C ₃ H ₇
A.63	4-C(=O)i-C ₄ H ₉
A.64	4-C(=O)i-C ₅ H ₁₁
A.65	4-C(=O)t-C ₄ H ₉
A.66	4-C(=O)c-Propyl
A.67	4-C(=N-OCH ₃)CH ₃
A.68	4-C(=N-OCH ₃)C ₂ H ₅
A.69	4-C(=N-OCH ₃)n-C ₃ H ₇
A.70	4-C(=N-OCH ₃)n-C ₄ H ₉
A.71	4-C(=N-OCH ₃)n-C ₅ H ₁₁
A.72	4-C(=N-OCH ₃)n-C ₆ H ₁₃
A.73	4-C(=N-OCH ₃)i-C ₃ H ₇
A.74	4-C(=N-OCH ₃)i-C ₄ H ₉
A.75	4-C(=N-OCH ₃)i-C ₅ H ₁₁
A.76	4-C(=N-OCH ₃)t-C ₄ H ₉
A.77	4-C(=N-OCH ₃)c-Propyl
A.78	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)CH ₃
A.79	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)C ₂ H ₅
A.80	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)n-C ₃ H ₇
A.81	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)n-C ₄ H ₉
A.82	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)n-C ₅ H ₁₁
A.83	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)n-C ₆ H ₁₃
A.84	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)i-C ₃ H ₇
A.85	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)i-C ₄ H ₉
A.86	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)i-C ₅ H ₁₁
A.87	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)t-C ₄ H ₉
A.88	4-C(=N-OCH ₂ CH ₃)c-Propyl

No.	R
A.89	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)CH ₃
A.90	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)C ₂ H ₅
A.91	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)n-C ₃ H ₇
A.92	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)n-C ₄ H ₉
A.93	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)n-C ₅ H ₁₁
A.94	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)n-C ₆ H ₁₃
A.95	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)i-C ₃ H ₇
A.96	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)i-C ₄ H ₉
A.97	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)i-C ₅ H ₁₁
A.98	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)t-C ₄ H ₉
A.99	4-C(=N-OCH ₂ CH=CH ₂)c-Propyl
A.100	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)CH ₃
A.101	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)C ₂ H ₅
A.102	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₃ H ₇
A.103	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₄ H ₉
A.104	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₅ H ₁₁
A.105	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₆ H ₁₃
A.106	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)i-C ₃ H ₇
A.107	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)i-C ₄ H ₉
A.108	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)i-C ₅ H ₁₁
A.109	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)t-C ₄ H ₉
A.110	4-C(=N-OCH ₂ C≡CH)c-Propyl
A.111	4-NHC(=O)OCH ₃
A.112	4-NHC(=O)OC ₂ H ₅
A.113	4-NHC(=O)On-C ₃ H ₇
A.114	4-NHC(=O)On-C ₄ H ₉
A.115	4-NHC(=O)OCH ₂ CH=CH ₂
A.116	4-NHC(=O)OCH ₂ C≡CCH ₃
A.117	4-CH ₂ NHC(=O)OCH ₃
A.118	4-CH ₂ NHC(=O)OC ₂ H ₅
A.119	4-CH ₂ NHC(=O)On-C ₃ H ₇
A.120	4-CH ₂ NHC(=O)On-C ₄ H ₉
A.121	4-CH ₂ NHC(=O)OCH ₂ CH=CH ₂
A.122	4-CH ₂ NHC(=O)OCH ₂ C≡CCH ₃
A.123	4-N(CH ₃)C(=O)OCH ₃
A.124	4-N(CH ₃)C(=O)OC ₂ H ₅

No.	R
A.125	4-N(CH ₃)C(=O)On-C ₃ H ₇
A.126	4-N(CH ₃)C(=O)On-C ₄ H ₉
A.127	4-N(CH ₃)C(=O)OCH ₂ CH=CH ₂
A.128	4-N(CH ₃)C(=O)OCH ₂ C≡CCH ₃
A.129	4-CH ₂ N(CH ₃)C(=O)OCH ₃
A.130	4-CH ₂ N(CH ₃)C(=O)OC ₂ H ₅
A.131	4-CH ₂ N(CH ₃)C(=O)On-C ₃ H ₇
A.132	4-CH ₂ N(CH ₃)C(=O)On-C ₄ H ₉
A.133	4-CH ₂ N(CH ₃)C(=O)OCH ₂ CH=CH ₂
A.134	4-CH ₂ N(CH ₃)C(=O)OCH ₂ C≡CCH ₃
A.135	4-N(C ₂ H ₅)C(=O)OCH ₃
A.136	4-N(C ₂ H ₅)C(=O)OC ₂ H ₅
A.137	4-N(C ₂ H ₅)C(=O)On-C ₃ H ₇
A.138	4-N(C ₂ H ₅)C(=O)On-C ₄ H ₉
A.139	4-N(C ₂ H ₅)C(=O)OCH ₂ CH=CH ₂
A.140	4-N(C ₂ H ₅)C(=O)OCH ₂ C≡CCH ₃
A.141	4-CH ₂ N(C ₂ H ₅)C(=O)OCH ₃
A.142	4-CH ₂ N(C ₂ H ₅)C(=O)OC ₂ H ₅
A.143	4-CH ₂ N(C ₂ H ₅)C(=O)On-C ₃ H ₇
A.144	4-CH ₂ N(C ₂ H ₅)C(=O)On-C ₄ H ₉
A.145	4-CH ₂ N(C ₂ H ₅)C(=O)OCH ₂ CH=CH ₂
A.146	4-CH ₂ N(C ₂ H ₅)C(=O)OCH ₂ C≡CCH ₃

Tabelle 2: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) worin X₁ und X₂ Chlor sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 3: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) worin X₁ und X₂ Chlor sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 4: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X₁ und X₂ Chlor sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 5: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Id) worin X₁ und X₂ Chlor sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 6: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Chlor sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 7: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) worin X_1 und X_2 Brom sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

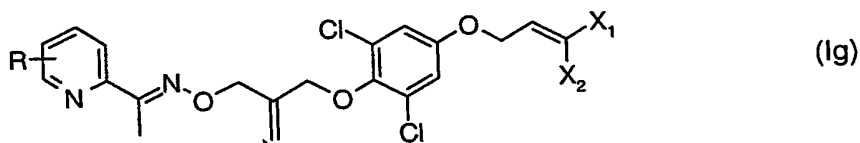
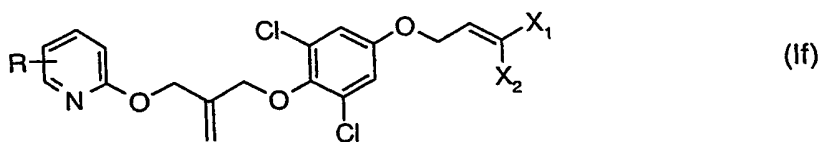
Tabelle 8: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) worin X_1 und X_2 Brom sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 9: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ic) worin X_1 und X_2 Brom sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 10: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Id) worin X_1 und X_2 Brom sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle 11: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ie) worin X_1 und X_2 Brom sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile A.1 bis A.146 der Tabelle A entspricht.

Tabelle B: Verbindungen der Formeln



No.	R
B.1	5-F
B.2	5-Cl
B.3	5-Br
B.4	5-CN

B.5	5-NO ₂
B.6	5-CF ₃
B.7	5-OCF ₃
B.8	3-Cl-5-F
B.9	3-Cl-5-Br
B.10	3-Cl-5-CN
B.11	3-Cl-5-NO ₂
B.12	3-Cl-5-CF ₃
B.13	3-Br-5-CF ₃
B.14	3-F-5-CF ₃
B.15	3,5-Difluor
B.16	3,5-Dichlor

Tabelle 2: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X₁ und X₂ Chlor sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile B.1 bis B.16 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 3: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X₁ und X₂ Chlor sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile B.1 bis B.16 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 4: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (If) worin X₁ und X₂ Brom sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile B.1 bis B.16 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 5: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ig) worin X₁ und X₂ Brom sind und der Substituent R für eine Verbindung jeweils einer Zeile B.1 bis B.16 der Tabelle B entspricht.

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)

Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykoether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykoether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

<u>Beispiel F2: Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

<u>Beispiel F3: Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Biologische Beispiele

Beispiel B1: Wirkung gegen *Heliothis virescens* Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von *Heliothis virescens* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Heliothis virescens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.2 bis 1.6, 1.9, 1.11, 1.13, 1.18 und 1.19 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel B2 Wirkung gegen Plutella xylostella Raupen

Junge Kohlpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von Plutella xylostella besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen Heliothis virescens in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.2 bis 1.6, 1.9, 1.11, 1.13, 1.18 und 1.19 zeigen eine Wirkung über 80 %.

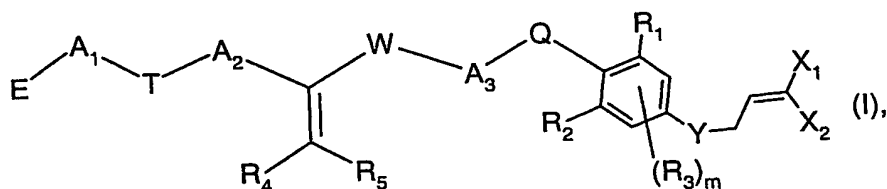
Beispiel B3: Wirkung gegen Spodoptera littoralis

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, enthaltend 400 ppm Wirkstoff, besprüht, nach Antrocknen des Spritzbelags mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Spodoptera littoralis besiedelt und dann in einen Plastikbehälter gegeben. Aus den Vergleichen der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen werden 3 Tage später die prozentuale Reduktion der Population und die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen Heliothis virescens in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.2 bis 1.6, 1.9, 1.11, 1.13, 1.18 und 1.19 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



worin

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

A_1 und A_2 unabhängig voneinander eine Bindung oder eine C_1 - C_6 Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit Halogen oder C_3 - C_8 Cycloalkyl substituiert ist;

A_3 eine C_1 - C_6 Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit Halogen oder C_3 - C_8 Cycloalkyl substituiert ist;

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_3 - C_6 Alkynyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Haloalkoxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy, C_3 - C_6 Alkinyloxy, C_2 - C_6 Haloalkinyloxy, $-(S=O)C_1$ - C_6 Alkyl, $-S(=O)_2C_1$ - C_6 Alkyl oder C_1 - C_6 Alkoxycarbonyl;

R_3 H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl, C_3 - C_6 Alkynyl, C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Haloalkoxy, C_2 - C_6 Alkenyloxy, C_2 - C_6 Haloalkenyloxy, C_3 - C_6 Alkinyloxy, $-(S=O)C_1$ - C_6 Alkyl, $-S(=O)_2C_1$ - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Alkoxycarbonyl oder C_2 - C_6 Haloalkinyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R_3 unabhängig voneinander sind;

R_4 und R_5 unabhängig voneinander H, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_3 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkoxy- C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_3 Alkylcarbonyl, C_1 - C_3 Haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 Alkoxycarbonyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl- C_1 - C_6 alkyl oder C_3 - C_8 Cycloalkylcarbonyl;

m 1 oder 2;

Y O, NR_6 , S, SO oder SO_2 ;

Q O, NR_7 , S, SO oder SO_2 ;

W eine Bindung, O, NR₇, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(R₈)=N-O-,
-C(=O)-NR₉- oder -NR₉-C(=O)-;

T eine Bindung, O, NR₇, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₉- oder
-NR₉-C(=O)- oder -C(R₈)=N-O-;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl,
C₁-C₃Haloalkylcarbonyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl, C₃-C₈Cycloalkyl,
C₃-C₈Cycloalkyl-C₁-C₆alkyl, C₃-C₈Cycloalkylcarbonyl;

R₈ H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl oder C₃-C₈Cycloalkyl;

R₉ H, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₃Haloalkyl, C₁-C₆Alkylcarbonyl, C₁-C₃Haloalkylcarbonyl,
C₁-C₆Alkoxy-C₁-C₆alkyl, C₁-C₆Alkoxycarbonyl oder C₃-C₈Cycloalkyl; und

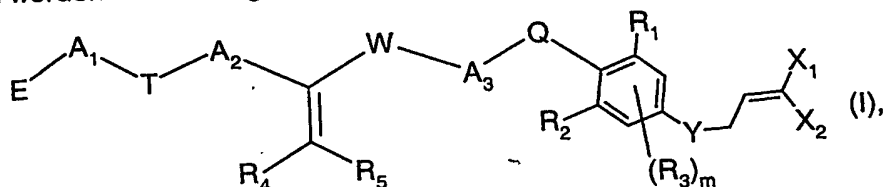
E unsubstituiertes oder ein- bis fünffach substituiertes Aryl oder unsubstituiertes
oder – je nach Substitutionsmöglichkeiten am Ring – ein- bis vierfach substituiertes Hetero-
cyclyl ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder
Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.

2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I) in freier Form.
3. Eine Verbindung gemäss Anspruch 2 der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind.
4. Eine Verbindung gemäss Anspruch 2 der Formel (I), worin Q Sauerstoff ist.
5. Eine Verbindung gemäss Anspruch 4 der Formel (I), worin A₃ Methylen ist.
6. Eine Verbindung gemäss Anspruch 4 der Formel (I), worin W eine Bindung ist.
7. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man man ein pestizides Mittel wie in Anspruch 7 beschrieben auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.

Zusammenfassung

Beschrieben werden Verbindungen der Formel



worin

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom;

A_1 und A_2 beispielsweise eine Bindung oder eine C_1 - C_6 Alkylenbrücke;

A_3 eine C_1 - C_6 Alkylenbrücke;

R_1 und R_2 beispielsweise Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Haloalkyl, C_1 - C_6 Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 Alkenyl, C_2 - C_6 Haloalkenyl oder C_3 - C_6 Alkynyl;

R_3 beispielsweise H, Halogen, OH, SH, CN, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl oder C_1 - C_6 Haloalkyl;

R_4 und R_5 beispielsweise H, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl oder C_1 - C_3 Haloalkyl;

m 1 oder 2;

Y beispielsweise O, S, SO oder SO_2 ; Q beispielsweise O, S, SO oder SO_2 ;

W beispielsweise eine Bindung, O, S, SO, SO_2 , $-C(=O)-O-$ oder $-O-C(=O)-$;

T beispielsweise eine Bindung, O, S, SO, SO_2 , $-C(=O)-O-$ oder $-O-C(=O)-$; und

E unsubstituiertes oder ein- bis fünffach substituiertes Aryl oder unsubstituiertes oder – je nach Substitutionsmöglichkeiten am Ring – ein- bis vierfach substituiertes Heterocyclyl ist;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlings-bekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, oder einem agrochemisch verwendbaren Salz davon, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.